

# Strukturuntersuchung des Chromkarbids $\text{Cr}_3\text{C}_2$ mit thermischen Neutronen

Von DIETRICH MEINHARDT und OTTO KRISEMENT

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 15 a, 880—889 [1960]; eingegangen am 14. Juli 1960)

A double crystal spectrometer for thermal neutrons has been used for a structural investigation of chromium carbide  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

The intensities calculated from the chromium and carbon positions given by WESTGREN are in disagreement with the measured intensities. The observed powder diffraction pattern of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  could be fully explained with new carbon positions.

Die Beugung thermischer Neutronen an Kristallgittern erlaubt häufig die Strukturbestimmung in Fällen, in denen eine RÖNTGEN-Strukturanalyse schlecht anwendbar ist oder grundsätzlich versagt. Hierhin gehört die Ermittlung der Lagen leichter Atome im Verband schwerer Atome und die Unterscheidung von Atomen nahezu gleicher Ordnungszahl in einer Struktur<sup>1</sup>. Diese Fragen lassen sich mit thermischen Neutronen deshalb angehen, weil die Streulängen der Atome keine monotone Funktion der Ordnungszahl sind. Die Tatsache, daß das Neutron ein magnetisches Moment hat, welches in Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten der Atome von magnetischen Materialien tritt, führt zu den wichtigen Anwendungen der Bestimmung von magnetischen Strukturen, insbesondere von antiferromagnetischen Stoffen<sup>1</sup>.

Für die Strukturuntersuchungen an Festkörpern mit Hilfe der Beugung thermischer Neutronen verwendet man vorteilhaft Pulverproben. Wenn die linearen Abmessungen der einzelnen Kristalle des Pulvers kleiner als 0,1 mm sind, kann man sicher sein, daß die Extinktionseffekte genügend klein werden, so daß die gemessenen Intensitäten proportional zum Strukturfaktor sind. Aus Intensitätsgründen wählt man die Proben so groß wie möglich. — Gebräuchliche Werte des Probenvolumens liegen zwischen 10 und 25 cm<sup>3</sup>. — Die Probenabmessungen sind durch den Querschnitt des Neutronenstrahles und durch das Absorptionsverhalten des Materials gegenüber Neutronen bestimmt. Der Strahlquerschnitt wiederum wird durch den Durchmesser des verwendeten Zählrohres begrenzt.

Um neben größtmöglicher Intensität auch eine hohe Auflösung zu erreichen, wird der Neutronenstrahl durch zur Strahlrichtung parallele Blenden unterteilt, wie sie in Abb. 3 zu sehen sind. Die Folge ist ein Intensitätsverlust, der einerseits durch Verkleinerung des Strahlquerschnitts entsteht, vorwiegend aber durch die Beschränkung der Bandbreite der Neutronenwellenlängen hervorgerufen wird.

Um den Neutronenuntergrund niedrig zu halten, ist für eine gute Abschirmung zu sorgen. Diese Forderung führt zu großen Abmessungen der Apparatur. Der zur Verfügung stehende Raum am Reaktor ist aber in den meisten Fällen durch benachbarte Apparaturen begrenzt. In unserem Falle führte der Platzmangel dazu, den Monochromator unter einem festen Winkel aufzubauen, so daß wir je nach dem verwendeten Kristall mit wenigen festen Wellenlängen arbeiten.

In der Literatur findet man verschiedene Lösungen für den Aufbau eines Neutronenspektrometers<sup>2</sup>. Die Entwicklung zielt allgemein zu weitgehender Automatisierung des Meßvorganges hin.

Wir haben für unseren Aufbau am belgischen Reaktor BR 1 in Mol das Harwell-Spektrometer von BACON gewählt.

## I. Aufbau der Versuchsanordnung

### 1. Das Spektrometer

Es besteht aus einem Mitteltisch, der die Probe trägt und in dem der Antriebsmotor und das Getriebe untergebracht sind. Das Zählrohr mit seiner Abschirmung, das vom Mitteltisch her angetrieben wird, läuft auf einer gesonderten Bahn (Abb. 1). Das Spektrometer arbeitet

<sup>1</sup> G. E. BACON, Neutron Diffraction, At the Clarendon Press, Oxford 1955. — G. R. RINGO, Neutron Diffraction and Interference, Handb. d. Physik, Bd. XXXII [1957].

<sup>2</sup> E. O. WOLLAN u. C. G. SHULL, Phys. Rev. **73**, 830 [1948]. — L. M. CORLISS u. J. M. HASTINGS, Phys. Rev. **90**, 1013 [1953]. — M. M. C. BRETON, P. HUBERT u. P. MÉRIEL, J. Phys. Radium **18**, Anhang [1957].



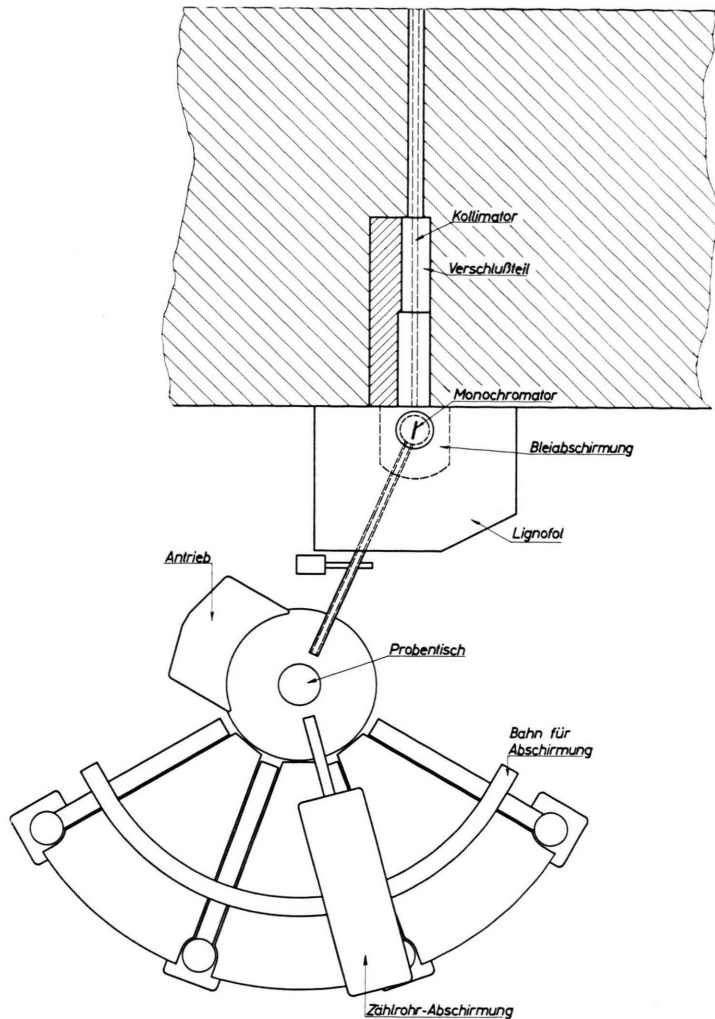


Abb. 1. Anordnung der Apparatur zur Neutronenbeugung.

wahlweise in kontinuierlichem Betrieb mit einem Vorschub von 6 Grad pro Stunde oder mit stufenweisem Vortrieb in Schritten von  $1/20$ ,  $1/10$ ,  $1/2$  oder 1 Grad. Die Zählrohrstellung kann mittels optischer Ablesung auf eine Bogenminute genau bestimmt werden, ebenso die Stellung des Probentisches. Zwei Begrenzungsschalter stoppen das Spektrometer an beiden Enden des Winkelbereichs. Mit Hilfe zweier Umschalter kann der Arbeitsbereich auf einen beliebigen vorwählbaren Sektor beschränkt werden.

## 2. Der Kollimator

Die äußeren Abmessungen des Kollimators sind durch den vorhandenen Neutronenkanal des Reaktors (*hole*) gegeben. Bei einer Gesamtlänge des Kollimators von 210 cm wurde ein Strahlquerschnitt von  $25 \times 40 \text{ mm}^2$  gewählt. Als Verschluß (*shutter*) dient ein als Exzenter

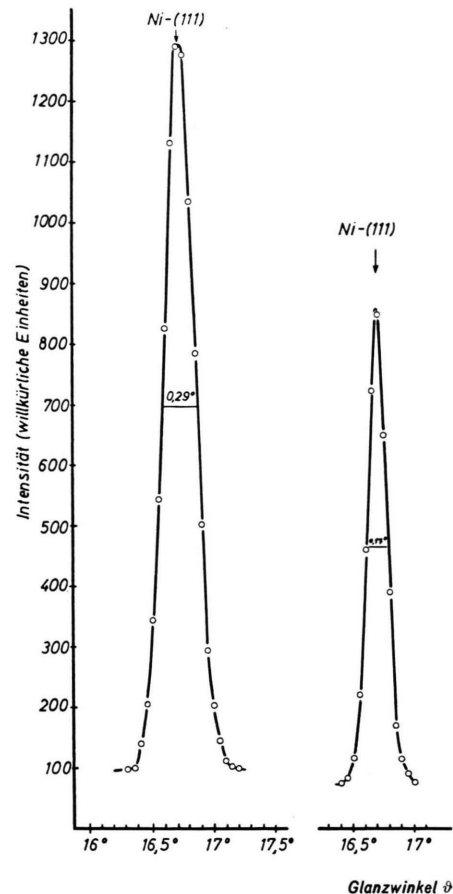


Abb. 2. Neutronenbeugungsaufnahme für die (111)-Reflexion am Nickelpulver bei geringer und hoher Auflösung.

angeordneter Stahlzylinder von 470 mm Länge. Zur Erzielung einer guten Auflösung wurde der Neutronenstrahl durch vier Stahlblenden unterteilt. Daraus resultiert ein horizontaler Divergenzwinkel des Neutronenstrahls von  $\alpha_0 = 0,17^\circ$ . Durch die Reflexion am Monochromatorkristall wird der Divergenzwinkel auf Grund der Mosaikstruktur der reflektierenden Kristalle vergrößert. Deshalb ist zwischen Monochromator und Probe zusätzlich ein Kollimator eingebaut. Der Divergenzwinkel dieses Kollimators kann durch Einschieben von wahlweise vier oder neun Stahlblenden variiert werden und erreicht im letzten Fall den gleichen Wert von  $\alpha_0 = 0,17^\circ$  wie im Reaktorkollimator. Nach der Reflexion an der Probe wird der Divergenzwinkel aus den oben genannten Gründen wiederum vergrößert. Ein weiterer dem beschriebenen gleichartiger Kollimator zwischen Probe und Zählrohr begrenzt auch hier den Divergenzwinkel auf die vorstehende Art.

Bezeichnen wir mit  $\Phi$  die Zahl der Neutronen, die pro Zeiteinheit senkrecht durch eine Fläche von einem  $\text{cm}^2$  hindurchgehen, so erhält man für die Zahl  $N(\alpha)$  der Neutronen, die pro Zeiteinheit unter dem Winkel  $\alpha$  aus dem Kollimator austreten

$$N(\alpha) = N_0 \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_0}\right); \quad N_0 = \Phi q.$$

Dabei ist  $q$  der Querschnitt des Kollimators und  $\alpha_0$  der Divergenzwinkel. Das heißt, wir erhalten eine Dreiecksverteilung mit der Halbwertsbreite  $h_B = \alpha_0$ .

Abb. 2 zeigt zwei Aufnahmen der (111)-Reflexion am Nickel, einmal bei geringer Auflösung (mit 4 Blenden) und bei hoher Auflösung (mit 9 Blenden). Die letztere, bei der für alle drei Kollimatoren der gleiche Divergenzwinkel  $\alpha_0 = 0,17^\circ$  auftritt, zeigt die erwartete Halbwertsbreite der (111)-Reflexion am Nickel von  $h_B = \alpha_0 = 0,17^\circ$ .

### 3. Monochromator und Abschirmung

Zur Monochromatisierung werden Einkristalle verwendet, die in einer Halterung mit drei Freiheitsgraden sitzen (Abb. 3). Der BRAGG-Winkel am Monochromatorkristall ist mit  $11,8^\circ$  fest gewählt.

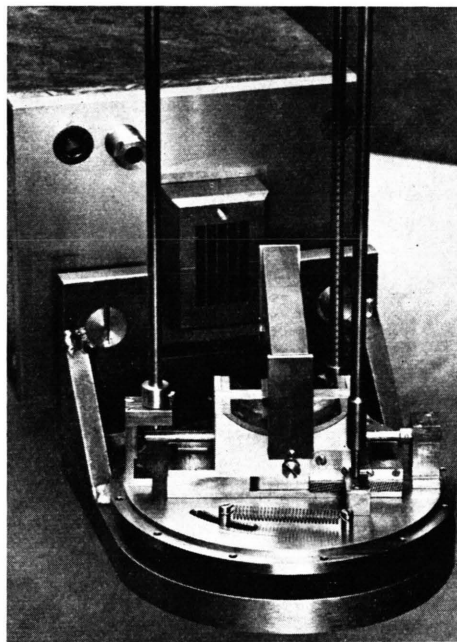


Abb. 3. Monochromatorkristall in seiner Halterung.

Zur Absorption der  $\gamma$ -Strahlung dient eine Bleiabschirmung. Für die Abbremsung und Absorption der schnellen Neutronen wird Preßschichtholz (Lignofol) verwendet, das die Bleiabschirmung umgibt (s. Abb. 1). Die Monochromatorhalterung kann zum Auswechseln des Kristalles aus der Abschirmung herausgezogen werden.

Das Spektrum der thermischen Neutronen hat in den meisten Reaktoren ein Intensitätsmaximum in der Nähe

von  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  und einen Steilabfall zu kleineren Wellenlängen hin. Deshalb lassen sich als Monochromatorkristalle vorteilhaft Blei- und Kupfereinkristalle verwenden. Ihre Gitterparameter sind günstig für die gewünschte Neutronenwellenlänge von etwa  $1 \text{ \AA}$ , die Neutronenstreuamplitude besonders für Blei ist verhältnismäßig groß und die Neutronenabsorption gering. Der niedrige Schmelzpunkt von Blei erleichtert außerdem die Herstellung großer Einkristalle.

Blei- und Kupfereinkristalle wurden in einer Länge von 200 bis 250 mm und mit einem Durchmesser von 80 mm gezüchtet. Die Herstellung erfolgte nach dem BRIDGMAN-Verfahren aus der Schmelze durch Senken des Schmelztiegels in einem Gebiet mit starkem Temperaturgradienten. Auf Grund der großen Abmessungen der Einkristalle konnte in jedem Falle entweder eine günstig liegende (111)-Ebene oder eine (200)-Ebene gefunden werden, die das Ausschneiden genügend großer Monochromatorkristalle ermöglichte.

Eine Überprüfung der Kristalle durch Aufnahme von rocking-Kurven (bei feststehendem Zählrohr wird der Kristall durch die BRAGG-Reflexion gedreht) zeigte in etwa 75 Prozent der Fälle eine einwandfreie einkristal-

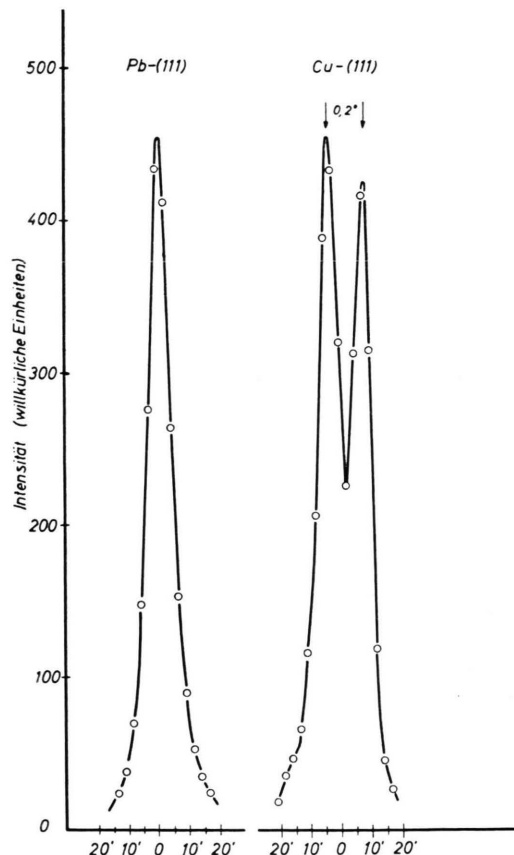


Abb. 4. Neutronenbeugungsaufnahmen (rocking curves) für die (111)-Reflexion an Blei und Kupfer. Der Kupferkristall enthält zwei Einkristalle, die sich um  $0,2^\circ$  in der Orientierung unterscheiden.

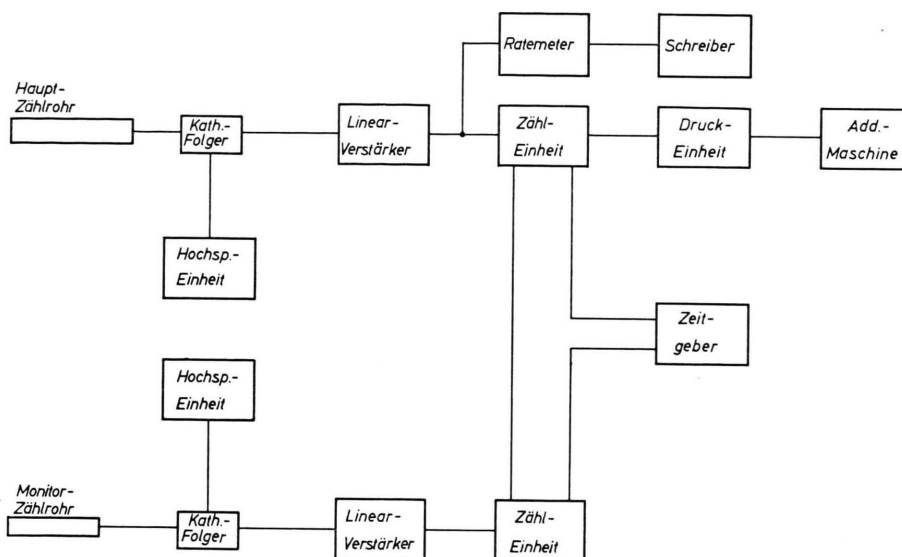


Abb. 5. Elektronik-Blockschaltbild.

line Struktur. Diese Aufnahmen wurden mit einem nur ein Millimeter breiten Neutronenstrahl bei einem Divergenzwinkel von  $\alpha_0 = 0,11^\circ$  durchgeführt. Abb. 4 zeigt als Beispiel eines guten Einkristalles die *rocking*-Kurve für die (111)-Reflexion am Blei. Der Kupferkristall enthält zwei Einkristalle, die sich um  $0,2^\circ$  in der Orientierung unterscheiden.

Der Neutronenuntergrund, ohne Probe im Strahlengang, beträgt etwa drei Neutronen pro Minute. Die Reflexion 2. Ordnung für die halbe Wellenlänge beträgt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,17 \text{ \AA}$  etwa ein Prozent der Reflexion 1. Ordnung und bei  $\lambda = 1,01 \text{ \AA}$  nur 0,5 Prozent.

#### 4. Die Elektronik

Der Aufbau der Elektronik ist aus dem Blockschaltbild Abb. 5 zu ersehen. Als Hauptzählrohr wird ein Bortrifluoridzählrohr von 50 mm Durchmesser verwendet mit einer Isotopenkonzentration von 96 Prozent  $\text{B}^{10}$ . Das Monitorzählrohr hat einen Durchmesser von 25 mm und enthält das natürliche  $\text{BF}_3$ -Gas. Die einzelnen Einheiten (außer Ratemeter, Schreiber und Additionsmaschine) wurden selbst gebaut.

Die Hochspannungseinheit für das Hauptzählrohr ist für maximal 5 kV ausgelegt und liefert eine auf  $\pm 0,1$  Prozent stabilisierte Gleichspannung bei  $\pm 10$  Prozent Netzspannungsschwankungen. Der Linearverstärker, ein Breitbandverstärker, hat eine maximal 20 000-fache Verstärkung und liefert Ausgangsimpulse von 50–100 V. Diese gehen über einen Diskriminator zur Zähleinheit. Die Zähleinheit besteht aus sechs Dekaden. Die erste Dekade wird durch ein Trochotron vom Typ VS 10 G gebildet mit einer Maximalfrequenz von 1000 kHz. Als zweite Dekade dient ein Dekatron vom Typ GS 10 D mit einer Maximalfrequenz von 20 kHz. Die übrigen Dekaden

sind Dekatrons vom Typ GS 10 C (4 kHz). Die Zähleinheit kann damit eine kontinuierliche Impulsfolge bis zu 200 kHz auflösen.

Der beschriebene Aufbau ist in nahezu gleicher Art für das Monitorzählrohr durchgeführt. Beiden Zähleinheiten liegt ein Zeitgeber parallel, aufgebaut aus sechs Dekatrons und mit der Netzfrequenz beschickt. Die zehn Kathoden der ersten beiden Dekatrons sind herausgeführt zur Abnahme von Stopimpulsen. Sie erlauben eine Zeitvorwahl von 0,1 bis 99 000 sec. Die Zähleinheit für das Monitorzählrohr erlaubt mit entsprechendem Aufbau eine Impulsvorwahl von 10 bis 990 000 Impulsen.

Läuft der Reaktor genügend konstant, so wird die Zähleinheit jeweils nach vorgewählter Zeit gestoppt. Im anderen Fall kann eine bestimmte Impulszahl im Monitorzählrohr vorgewählt werden, nach deren Erreichen die Hauptzähleinheit gestoppt wird. Dadurch werden Intensitätsschwankungen des Reaktors ausgeglichen.

In der Hauptzähleinheit sind die zehn Kathoden aller Dekatrons herausgeführt. Ist die Zähleinheit nach vorgewählter Zeit bzw. Impulszahl gestoppt, so entsteht an dem Widerstand der stromführenden Kathode eines jeden Dekatrons ein Spannungsabfall. Diese Spannungen werden der Reihe nach der Druckeinheit zugeführt, die für die zehn Ziffern zehn Steuerröhren enthält. Sie schalten die zehn Relaispulen, die über den Ziffern der Additionsmaschine aufgebaut sind und geben die Impulszahlen in die Maschine. Nach dem Drucken wird automatisch das Spektrometer gestartet. Das Zählrohr läuft beispielsweise um  $0,1^\circ$  weiter und gibt danach einen Startimpuls für die Zähleinheit. Auf diese Art durchläuft das Zählrohr in Stufen von  $0,1^\circ$  den gewünschten Winkelbereich.

Der stufenweise Vortrieb des Spektrometers gestattet eine weitgehende Anpassung an das zu untersuchende Problem. Durch Vorwahl genügend großer Zählzeiten



bzw. Impulszahlen können auch bei geringen Neutronenzählraten noch brauchbare Messungen durchgeführt werden.

Für den kontinuierlichen Vortrieb des Spektrometers mit sechs Grad pro Stunde erfolgt die Registrierung der Neutronen über Ratemeter und Schreiber. Das Verfahren kann nur bei relativ hohen Neutronenzählraten angewendet werden, die bei Pulveraufnahmen kaum erreicht werden.

Mit dem beschriebenen Neutronenspektrometer lassen sich Reflexionen trennen, deren Maxima sich im Streuwinkel  $2\vartheta$  um  $0,7^\circ$  oder mehr unterscheiden. Damit kann man mit Aussicht auf Erfolg auch Strukturen mit geringerer Symmetrie und großer Elementarzelle untersuchen.

## II. Röntgen-Untersuchungen zur Struktur des Chromkarbids $\text{Cr}_3\text{C}_2$

Die Struktur des Chromkarbids  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  wurde 1933 von WESTGREN<sup>3</sup> mit Hilfe der RÖNTGEN-Beugung bestimmt. Auf Grund der geringen Beiträge der Kohlenstoffatome zur gesamten Streuintensität konnte ihre Lage nur aus den vorhandenen Gitterlücken erraten werden. Es erschien daher angebracht, die von WESTGREN angeführten Ergebnisse bezüglich der Kohlenstoffatome mit der Methode der Neutronenbeugung zu überprüfen. Als günstiger Umstand erwies sich die verhältnismäßig große Neutronenstreumplitude für die Kohlenstoffatome von  $b_c = 0,66 \cdot 10^{-12}$  cm gegenüber dem entsprechenden Wert für die Chromatome von  $b_{\text{Cr}} = 0,35 \cdot 10^{-12}$  cm. Nachteilig war die geringe Symmetrie des Gitters – die Struktur ist orthorhombisch – und die große Elementarzelle, so daß eine gute Auflösung bei möglicher hoher Neutronenintensität zu fordern war.

Aus Drehkristallaufnahmen um die drei Hauptachsen sowie aus Pulveraufnahmen mit Cr-K-Strahlung bestimmte WESTGREN<sup>3</sup> die Struktur des Chromkarbids  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Er kam zu folgendem Ergebnis:

Die Raumgruppe ist  $D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$  (Pnma). Die Abmessungen der orthorhombischen Elementarzelle sind

$$a = 11,46 \text{ \AA}; \quad b = 5,52 \text{ \AA}; \quad c = 2,821 \text{ \AA}.$$

Die Elementarzelle enthält vier  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Formeleinheiten. In den Internationalen Tabellen<sup>4</sup> sind vier mögliche Punktlagen (a), (b), (c) und (d) angeführt. Nach WESTGREN befinden sich alle Chromatome und alle Kohlenstoffatome in der Punktlage (c). Diese

Lage wird durch zwei Parameter beschrieben und bestimmt jeweils vier Atome mit den Koordinaten:

$$\begin{aligned} (x, y, \tfrac{1}{4}), \quad (\tfrac{1}{2} - x, \tfrac{1}{2} + y, \tfrac{1}{4}), \\ (\bar{x}, \bar{y}, \tfrac{3}{4}), \quad (\tfrac{1}{2} + x, \tfrac{1}{2} - y, \tfrac{3}{4}). \end{aligned}$$

Es befinden sich

|               |            |                               |
|---------------|------------|-------------------------------|
| 4 CrI-Atome   | in (c) mit | $x_{\text{CrI}} = 0,406$ ,    |
|               | mit        | $y_{\text{CrI}} = 0,030$ ;    |
| 4 CrII-Atome  | in (c) mit | $x_{\text{CrII}} = -0,230$ ,  |
|               | mit        | $y_{\text{CrII}} = 0,175$ ;   |
| 4 CrIII-Atome | in (c) mit | $x_{\text{CrIII}} = -0,070$ , |
|               | mit        | $y_{\text{CrIII}} = -0,150$ ; |
| 4 CI-Atome    | in (c) mit | $x_{\text{CI}} = 0,109$ ,     |
|               | mit        | $y_{\text{CI}} = -0,100$ ;    |
| 4 CII-Atome   | in (c) mit | $x_{\text{CII}} = -0,057$ ,   |
|               | mit        | $y_{\text{CII}} = 0,217$ .    |

## III. Neutronenbeugungsaufnahmen, Versuchsführung

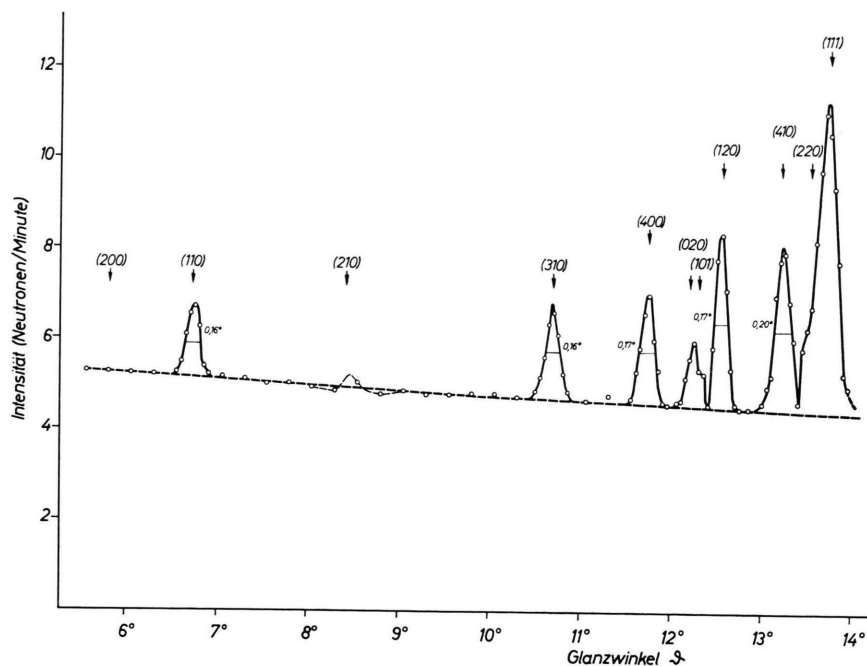
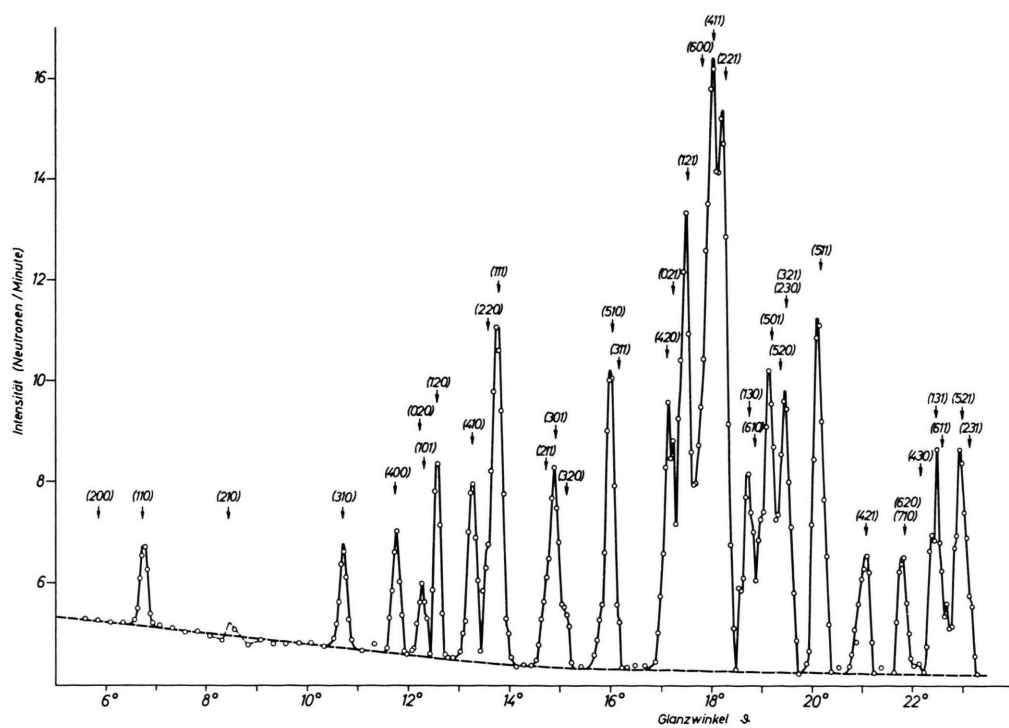
Für die Untersuchungen wurde ein  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Pulver verwendet. Zu seiner Herstellung wurden Chromoxyd und Kohle im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und in einem Drehrohrkohleofen im Wasserstoffstrom bei  $1600^\circ\text{C}$  gesintert. Danach wurde das Material fein gemahlen und in Wasserstoffatmosphäre nachgesintert.

Eine röntgenographische Überprüfung des Pulvers an Hand einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme ergab eine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind 85,9% Cr; 13,4% C; 0,01% Fe; 0,03% Si; 0,01% Mn; 0,006% Cu; 0,003% Ni; 0,10%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Als Pulverbehälter wurde ein zylindrisches Aluminiumgefäß von 24 mm Durchmesser und 0,2 mm Wandstärke gewählt. Das Zählrohr verblieb über eine vorgewählte Zeit in einer festen Stellung und durchlief den gewünschten Winkelbereich von  $11^\circ$  bis  $47^\circ$  in Schritten von  $0,1^\circ$ . Als Monochromator diente ein Bleiekristall. Die Reflexion an der (111)-Ebene lieferte in unserem Fall eine Neutronenwellenlänge  $\lambda = 1,166 \text{ \AA}$ . Die Aufnahmen wurden mit den beiden Zusatzkollimatoren durchgeführt, die den horizontalen Divergenzwinkel auf  $\pm 0,17^\circ$  begrenzten. Aus Intensitätsgründen war es notwendig, zu großen Zählzeiten überzugehen. Die Zählzeiten wurden so gewählt, daß der gewünschte Winkelbereich von insgesamt  $36^\circ$  gerade in einer Reaktorlaufperiode von etwa 10 Tagen durchlaufen wurde, das heißt, es wurden 40 min pro  $0,1^\circ$  gezählt.

<sup>3</sup> A. WESTGREN, Svensk Kem. Tidskr. **45**, 141 [1933]; siehe auch Z. Kristallographie, Strukturbericht, **3**, 367 [1937].

<sup>4</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung der Kristallstrukturen, Bd. I, S. 138 [1935].


 Abb. 6. Neutronenbeugungsaufnahme von Chromkarbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Teilaufnahme). Wellenlänge  $\lambda = 1,166 \text{ \AA}$ .

 Abb. 7. Neutronenbeugungsaufnahme von Chromkarbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Wellenlänge  $\lambda = 1,166 \text{ \AA}$ .

Der Vergleich dreier solcher Langzeitmessungen ergab eine gute Übereinstimmung der einzelnen Reflexionen, aber starke Schwankungen im Untergrund. Aus den Aufnahmen war zu ersehen, daß der Untergrund über ein bis zwei Tage einigermaßen konstant blieb. Deshalb wurden zusätzlich vier Aufnahmen bei geringerer Auflösung und damit größerer Neutronenintensität durchgeführt, die eine Begrenzung der Zählzeit auf 6 min pro  $0,1^\circ$  erlaubten, so daß der gesamte Winkelbereich in  $1\frac{1}{2}$  Tagen durchlaufen wurde. Diese Aufnahmen zeigten, wie erwartet, kaum noch Schwankungen des Untergrundes und wurden zur Korrektur des Untergrundes herangezogen.

Abb. 6 zeigt den ersten Teil der Neutronenbeugungsaufnahmen von Chromkarbid, die durch Mitteilung aus den drei Langzeitmessungen unter Berücksichtigung der vier Zusatzmessungen entstanden ist. In Abb. 7 ist die Gesamtaufnahme zu sehen.

#### IV. Auswertung der Messungen

Zur Auswertung wurde zunächst nur der erste Teil der Aufnahme einschließlich der (111)-Reflexion herangezogen, wie er in Abb. 6 zu sehen ist.

Die Berechnung des Reflexionsvermögens  $R_{hkl}$  für die (*hkl*)-Reflexion erfolgte nach der Formel

$$R_{hkl} = \frac{J_{hkl}}{J_0} = M \frac{j |F_{hkl}|^2}{\sin \vartheta \sin 2\vartheta} A_{hkl} \exp\left(-\frac{2B}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta\right)$$

mit  $M = \lambda^3 l V \varrho' / 8 \pi r q V_e^2 \varrho$ .

$J_{hkl}$  gibt die Zahl der Neutronen pro Zeiteinheit an, die an den (*hkl*)-Ebenen einer zylindrischen Pulverprobe abgelenkt werden und  $J_0$  die Zahl der Neutronen pro Zeiteinheit im einfallenden monochromatischen Strahl. Die Zahl der gleichartigen Gitter-

ebenen ist mit  $j$  bezeichnet,  $\vartheta$  ist der Glanzwinkel und  $\lambda$  die Neutronenwellenlänge. In  $M$  sind die Konstanten des Spektrometers und der Probe zusammengefaßt. Bei der vorliegenden Messung war  $l = 3,6$  cm die Höhe des Zählrohrschlitzes,  $V = 16,28$  cm<sup>3</sup> das Volumen der Probe im Neutronenstrahl,  $r = 76,5$  cm die Entfernung Probe – Zählrohr,  $q = 6,632$  cm<sup>2</sup> der Querschnitt des Neutronenstrahles und  $\varrho'/\varrho = 0,596$  das Verhältnis von gemessener zu theoretischer Probendichte. Mit  $V_e$  ist das Volumen der Elementarzelle bezeichnet. Damit ergab sich für die Konstante  $M = 13,43 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>.

Der Absorptionsfaktor  $A_{hkl}$  hängt von  $\mu R$  und  $\vartheta$  ab, wo  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient der Probe und  $R$  ihr Radius ist. Die Abhängigkeit ist die gleiche wie für RÖNTGEN-Strahlen. Die Funktion  $A_{hkl}(\mu R, \vartheta)$  ist in den Internationalen Tabellen<sup>4</sup> tabelliert. Zur Bestimmung von  $\mu R$  wurde die Probe mit einem 1,8 mm breiten Neutronenstrahl durchstrahlt. Ist  $J_a$  die auf diese Art gemessene Neutronenzahl pro Zeiteinheit und  $J$  die entsprechende Neutronenzahl ohne Probe im Strahl, so gilt

$$J_a/J_p = \exp(-2\mu R).$$

Daraus ergab sich  $\mu R = 0,432$ . Die Veränderlichkeit von  $A_{hkl}$  mit dem Glanzwinkel  $\vartheta$  war in dem betrachteten Winkelbereich so gering, daß mit einem einheitlichen Wert des Absorptionsfaktors

$$A_{hkl} = A = 0,492$$

gerechnet werden konnte.

Der DEBYE-Temperaturfaktor konnte aus den Messungen nicht exakt ermittelt werden. Den Berechnungen wurde der Wert  $2B/\lambda^2 = 0,60$  zugrunde gelegt.

Die Strukturamplitude  $F_{hkl}$  für die Punktlage (c) ist gegeben durch

$$F_{hkl} = 4 b_{cr} \sum_{v=I, II, III} \cos 2\pi \left( h x_{crv} - \frac{h+k}{4} \right) \cos 2\pi \left( k y_{crv} + \frac{h+k+l}{4} \right),$$

$$+ 4 b_c \sum_{v=I, II} \cos 2\pi \left( h x_{cv} - \frac{h+k}{4} \right) \cos 2\pi \left( k y_{cv} + \frac{h+k+l}{4} \right).$$

Für die Neutronenstreuamplituden  $b_{cr}$  und  $b_c$  wurden die eingangs angegebenen Werte benutzt.

Tab. 1 zeigt einen Vergleich der berechneten Werte des Reflexionsvermögens  $R_{hkl}$  mit den gemessenen Werten unter Verwendung der von WESTGREN angegebenen Kohlenstofflagen. Eine Übereinstimmung ist nicht vorhanden.

Zur Auffindung der tatsächlichen Kohlenstofflagen wurden zunächst die Punktlagen (a) und (b) in Erwägung gezogen. Sie schieden allein aus geometrischen Gründen aus, da an den betreffenden Stellen im Chromgitter keine ausreichenden Gitterlücken vorhanden waren. Für die Punktlage (d) wurde nur eine geometrisch realisierbare Möglichkeit gefunden.

| $hkl$ | $10^7 \cdot R_{hkl}$<br>berechnet nach WESTGREN | $10^7 \cdot R_{hkl}$<br>gemessen |
|-------|---|----------------------------------|
| 200   | 432   | 0                                |
| 110   | 497   | 41                               |
| 210   | 515   | 8                                |
| 310   | 13  | 54                               |
| 400   | 106   | 65                               |
| 020   | 54  | } 38                             |
| 101   | 9   |                                  |
| 120   | 224   |                                  |
| 410   | 101   | 122                              |
| 220   | 15  | } 267                            |
| 111   | 1   |                                  |

Tab. 1. Vergleich der nach WESTGREN berechneten Werte des Reflexionsvermögens für Neutronenbeugung mit den gemessenen Werten.

Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Werte des Reflexionsvermögens führte zu keiner Übereinstimmung. Es blieb daher als einzige Lage die Punktlage (c) übrig. Die beiden  $x$ -Parameter wurden aus dem gemessenen Reflexionsvermögen der (200)- und (400)-Reflexe bestimmt. Die zugehörigen  $y$ -Parameter wurden auf Grund der vorhandenen Chrom-Gitterlücken zunächst grob geschätzt und solange variiert, bis die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erreicht war.

Die so ermittelten neuen Kohlenstoffparameter sind

$$\begin{aligned} x_{\text{CI}} &= 0,204, & y_{\text{CI}} &= 0,092, \\ x_{\text{CII}} &= -0,048, & y_{\text{CII}} &= 0,228. \end{aligned}$$

In Tab. 2 sind die mit diesen Kohlenstoffparametern berechneten Werte des Reflexionsvermögens den gemessenen Werten gegenübergestellt. In der Tabelle sind außerdem die berechneten Werte für die Glanzwinkel  $\vartheta$  aufgenommen.

| $hkl$ | $\vartheta_{hkl}$<br>( $\lambda = 1,166 \text{ \AA}$ ) | $R_{hkl} \cdot 10^7$<br>berechnet | $R_{hkl} \cdot 10^7$<br>gemessen |
|-------|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 200   | 5,83°  | 0                                 | 0                                |
| 110   | 6,72°  | 42                                | 41                               |
| 210   | 8,43°  | 10                                | 8                                |
| 310   | 10,69°   | 55                                | 54                               |
| 400   | 11,72°   | 63                                | 65                               |
| 020   | 12,19°   | 30                                | } 38                             |
| 101   | 12,30°   | 9                                 |                                  |
| 120   | 12,54°   | 86                                |                                  |
| 410   | 13,23°   | 125                               | 122                              |
| 220   | 13,54°   | 93                                | } 267                            |
| 111   | 13,74°   | 156                               |                                  |

Tab. 2. Vergleich der berechneten und gemessenen Werte des Reflexionsvermögens.

Die Übereinstimmung ist gut. Zur weiteren Überprüfung wurden schließlich die restlichen Linien der Neutronenbeugungsaufnahme nach Abb. 7 ausgewertet und mit den berechneten Werten des Reflexionsvermögens verglichen. Wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, wurde auch hier eine gute Übereinstimmung festgestellt, so daß die neuen Kohlenstofflagen als gesichert angesehen werden können.

| $hkl$ | $\vartheta_{hkl}$<br>( $\lambda = 1,166 \text{ \AA}$ ) | $10^7 \cdot R_{hkl}$<br>berechnet | $10^7 \cdot R_{hkl}$<br>gemessen |
|-------|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 211   | 14,69°   | 18                                | } 178                            |
| 301   | 14,89°   | 121                               |                                  |
| 320   | 15,10°   | 37                                |                                  |
| 510   | 15,88°   | 205                               | } 205                            |
| 311   | 16,12°   | 1                                 |                                  |
| 420   | 17,06°   | 64                                | } 1400                           |
| 021   | 17,17°   | 179                               |                                  |
| 121   | 17,45°   | 357                               |                                  |
| 600   | 17,45°   | 93                                |                                  |
| 411   | 17,97°   | 407                               |                                  |
| 221   | 18,22°   | 271                               | } 598                            |
| 130   | 18,71°   | 156                               |                                  |
| 610   | 18,82°   | 22                                |                                  |
| 501   | 19,14°   | 227                               |                                  |
| 520   | 19,30°   | 0                                 |                                  |
| 230   | 19,42°   | 73                                | } 248                            |
| 321   | 19,42°   | 119                               |                                  |
| 511   | 20,10°   | 234                               | 0                                |
| 330   | 20,58°   | 0                                 | 91                               |
| 421   | 21,02°   | 91                                | } 76                             |
| 710   | 21,80°   | 71                                |                                  |
| 620   | 21,30°   | 3                                 |                                  |
| 430   | 22,12°   | 1                                 | 0                                |
| 131   | 22,40°   | 123                               | } 340                            |
| 611   | 22,53°   | 42                                |                                  |
| 521   | 22,93°   | 117                               |                                  |
| 231   | 23,08°   | 7                                 |                                  |

Tab. 3. Vergleich der berechneten und gemessenen Werte des Reflexionsvermögens (Fortsetzung von Tab. 2).

## V. Diskussion der Ergebnisse

Sowohl die Cr-Atome als auch die C-Atome liegen auf den Spiegelebenen (001). Die Cr-Atome besetzen dreimal, die C-Atome zweimal eine je vierzählige Punktlage. In Abb. 8 ist die Projektion der beiden Spiegelebenen (001) in die Ebene (001) dargestellt. Die Cr-Atome sind von 1 bis 12 durchnummeriert, die C-Atome von 1 bis 8. Zur leichteren Orientierung seien die Koordinaten der Atome einer Elementarzelle in Einheiten von 1  $\text{\AA}$  angeführt:



|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 4 Cr I   | $\text{Cr}_1$    | ( 4,653; 0,166; 0,705) |
|          | $\text{Cr}_2$    | ( 6,807; 5,354; 2,116) |
|          | $\text{Cr}_3$    | ( 1,077; 2,926; 0,705) |
|          | $\text{Cr}_4$    | (10,383; 2,594; 2,116) |
| 4 Cr II  | $\text{Cr}_5$    | ( 8,824; 0,966; 0,705) |
|          | $\text{Cr}_6$    | ( 2,636; 4,554; 2,116) |
|          | $\text{Cr}_7$    | ( 8,366; 3,726; 0,705) |
|          | $\text{Cr}_8$    | ( 3,094; 1,794; 2,116) |
| 4 Cr III | $\text{Cr}_9$    | (10,658; 4,692; 0,705) |
|          | $\text{Cr}_{10}$ | ( 0,802; 0,828; 2,116) |
|          | $\text{Cr}_{11}$ | ( 6,532; 1,932; 0,705) |
|          | $\text{Cr}_{12}$ | ( 4,928; 3,588; 2,116) |
| 4 C I    | $\text{C}_1$     | ( 2,338; 0,508; 0,705) |
|          | $\text{C}_2$     | ( 9,122; 5,012; 2,116) |
|          | $\text{C}_3$     | ( 3,392; 3,268; 0,705) |
|          | $\text{C}_4$     | ( 8,068; 2,252; 2,116) |
| 4 C II   | $\text{C}_5$     | (10,910; 1,259; 0,705) |
|          | $\text{C}_6$     | ( 0,550; 4,261; 2,116) |
|          | $\text{C}_7$     | ( 6,280; 4,019; 0,705) |
|          | $\text{C}_8$     | ( 5,180; 1,501; 2,116) |

Die in Abb. 8 mit einem (\*) versehenen Atome sind in Abb. 9 in schräger Parallelprojektion dargestellt. Jedes der acht Kohlenstoffatome ist einmal mit

seinen nächsten Nachbarn eingezeichnet. Alle Kohlenstoffatome sitzen nahezu im Mittelpunkt eines dreiseitigen Prismas, dessen Ecken von Chromatomen besetzt sind. Die Prismenachse der CI-Atome ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ ) läuft parallel zur  $c$ -Achse, die der CII-Atome ( $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_8$ ) liegt senkrecht zur  $c$ -Achse. Gegenüber den von WESTGREN angegebenen Kohlenstofflagen liegen die CI-Atome jetzt in anderen Chrom-Gitterlücken, während sich die CII-Atome weiterhin in den gleichen Gitterlücken befinden, nur mit etwas veränderten Parameterwerten. In Abb. 9 sind für je ein CI- und CII-Atom die Abstände zu den umgebenden Chromatomen angegeben. Der kleinste vorkommende Abstand zwischen Chromatom und Kohlenstoffatom beträgt  $d_1 = 2,01 \text{ \AA}$ . Der kleinste Abstand zwischen zwei Chromatomen im Gitter, z. B. zwischen  $\text{Cr}_6$  und  $\text{Cr}_{12}$ , hat den Wert  $2,487 \text{ \AA}$ . Daraus kann man auf einen Chromatomradius von  $1,24 \text{ \AA}$  schließen. Aus  $d_1$  ergibt sich dann ein Kohlenstoffatomradius von  $0,77 \text{ \AA}$ . Dieser Wert stimmt mit den in der Literatur<sup>4</sup> zu findenden Werten überein.

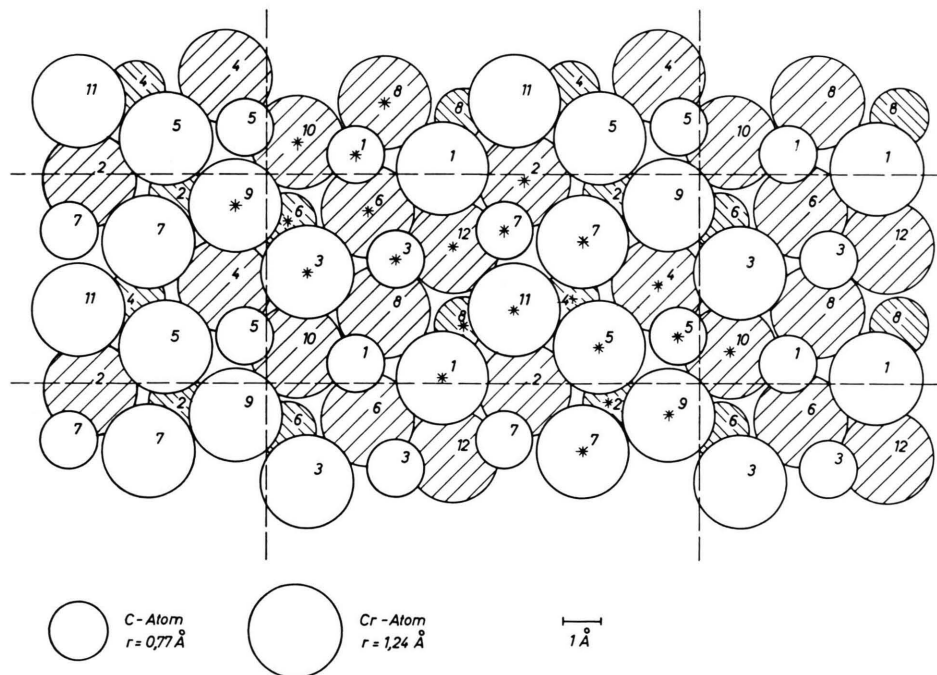
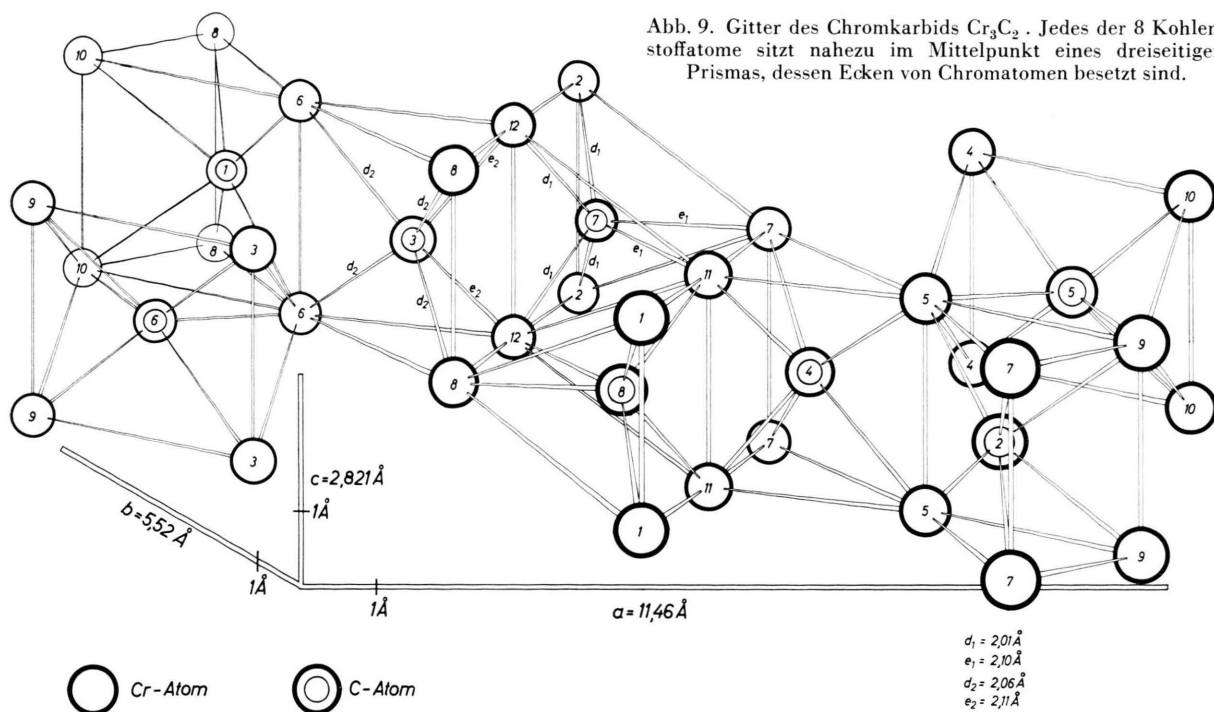


Abb. 8. Projektion der beiden Spiegelebenen (001) des  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Gitters in die Ebene (001). Die mit (\*) versehenen Atome sind in Abb. 9 in schräger Parallelprojektion dargestellt.

Wir danken Herrn F. HINZ für seine Mitarbeit beim Aufbau des Spektrometers, bei der Konstruktion von Kollimator und Abschirmung sowie bei der Herstellung der Elektronik.

Den Herren des Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, besonders Herrn NÈVE DE MEVERGNIES, danken wir herzlich für die erwiesene Gastfreundschaft.



## Zur Theorie des F-Zentrums\*

### I. Wellenfunktionen und Energieeigenwerte bei dynamischer Elektron-Gitter-Kopplung

Von MAX WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 15 a, 889—908 [1960]; eingegangen am 28. Mai 1960)

Um die bisherigen entgegengesetzt extremen theoretischen Ausgangspositionen von PEKAR (unendlich viele Oszillatoren) und WILLIAMS (ein einziger Oszillator) zu überbrücken, ist es notwendig, die dynamische Kopplung der am Störzentrum lokalisierten Elektronenwellenfunktionen an das Gitter durch physikalisch reale Gittereigenschwingungen zu beschreiben. Die bei der Kopplung mitspielenden Eigenschwingungen werden dabei von der Symmetrie der lokalisierten Wellenfunktion  $\psi_n$  ausgewählt, und besitzen deshalb insgesamt Zentralsymmetrie und darüber hinaus die spezielle Symmetrie der Wellenfunktion (s, p, d, etc.). Dadurch wird es möglich — im Sinne eines Kreischlusses — die Normalamplituden (Eigenvektoren) der mitspielenden Eigenschwingungen durch das elektrische Feld der Elektronenladungsverteilungen  $e|\psi_n|^2$  zu fixieren. Da man bei Übergängen zwischen zwei Elektronenzuständen nur zwei Elektronenwellenfunktionen gleichzeitig beschreiben muß, kann die dynamische Elektron-Gitter-Kopplung beim F-Zentrum stets auf die Kopplung an zwei Gitteroszillatoren reduziert werden, die die Symmetrie der beiden Wellenfunktionen haben und in guter Näherung physikalisch real sind.

Eine auf diesem Fundament aufgebaute Theorie vermag die Charakteristika der F-Absorptions- und Emissionsbande in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu erklären, wie in Teil II gezeigt wird; vor allem aber kann sie — hinausgehend über die bisherigen Theorien — auf strahlungslose Übergänge angewendet werden, so daß später mit Hilfe einer Reaktionskinetik Fragen der Quantenausbeute, Photoleitfähigkeit etc. untersucht werden können.

Im Laufe der letzten 40 Jahre, seit JOFFÉ und RÖNTGEN<sup>1</sup> zum ersten Mal die Photoleitfähigkeit von verfärbtem Steinsalz beobachtet haben, ist die expe-

rimentelle Literatur über Farbzentren außerordentlich umfangreich geworden<sup>2</sup>. Da das F-Zentrum eine Art Modellproblem für viele andere Störstellen eines

\* Dissertation, Techn. Hochschule, Stuttgart 1960 (1. Teil).

<sup>1</sup> A. JOFFÉ u. W. C. RÖNTGEN, Ann. Phys., Lpz. 64, 1 [1921].

<sup>2</sup> R. W. POHL, Proc. Roy. Soc., Lond. 49 (extra part), 3 [1937]; F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. 18, 3, 384 [1946] und 26, 1, 7 [1954].